

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-072594
 (43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl. C11D 7/26
 B08B 3/08
 C11D 7/32
 C11D 7/34
 C11D 7/36
 H01L 21/304

(21)Application number : 09-152834 (71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD
 (22)Date of filing : 27.05.1997 (72)Inventor : KAKIZAWA MASAHIKO
 ICHIKAWA OSAMU
 HAYASHIDA KAZUYOSHI

(30)Priority
 Priority number : 08165353 Priority date : 05.06.1996 Priority country : JP

(54) CLEANING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove metallic impurities from the surface of a semiconductor substrate without corroding metal wiring and without detriment to the flatness of the surface by cleaning it with a cleaning agent prep'd. by adding a complexing agent capable of forming a complex compd. with a metal-staining substance to an org. carboxylic acid.

SOLUTION: The org. acid has at least one carboxyl group, pref. 1-3 carboxyl groups, and may have 1-3 hydroxyl groups and/or 1-3 amino groups, a dicarboxylic or hydrocarboxylic acid being esp. pref. EDTA is an example of a complexing agent capable of forming a complex compd. with a substance which stains Al or Fe; however, a phosphonic acid compd. (e.g. 1-hydroxyethylidene-1,1'-diphosphonic acid) is an esp. pref. complexing agent. The amts. of the org. acid and the complexing agent compounded are 0.05-50wt.% and 0.01-10wt.%, respectively. Though the cleaning agent exhibits cleaning effects even at normal temp., it is heated to a suitable temp. when used since fine particles are removed more efficiently at higher temps. The cleaning agent can be compounded with many auxiliary ingredients.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1999
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3219020
 [Date of registration] 10.08.2001
 [Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-72594

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 11 D	7/26		C 11 D	7/26
B 08 B	3/08		B 08 B	3/08
C 11 D	7/32		C 11 D	7/32
	7/34			7/34
	7/36			7/36

審査請求 未請求 請求項の数15 FD (全 6 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平9-152834	(71)出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(22)出願日	平成9年(1997)5月27日	(72)発明者	柿沢 政彦 埼玉県川越市大場1633番地 和光純薬工業 株式会社東京研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-165353	(72)発明者	市川 治 埼玉県川越市大場1633番地 和光純薬工業 株式会社東京研究所内
(32)優先日	平8(1996)6月5日	(72)発明者	林田 一良 埼玉県川越市大場1633番地 和光純薬工業 株式会社東京研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 洗浄処理剤

(57)【要約】

【課題】 半導体基板表面に施された金属配線を腐食させずに、また、半導体基板表面の平坦度を損なうことなく、パーティクルや金属汚染を除去することが可能な、半導体基板表面の洗浄処理剤及びこれを用いた処理方法の提供。

【解決手段】 カルボキシル基を少なくとも1個有する有機酸と、錯化剤とを含んで成る半導体基板表面の洗浄処理剤及びこれを用いた処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を少なくとも1個有する有機酸と、錯化剤とを含んで成る半導体基板表面の洗浄処理剤。

【請求項2】 水溶液である請求項1に記載の洗浄処理剤。

【請求項3】 有機酸が、1～3個のカルボキシル基を有する有機酸である請求項1または2に記載の洗浄処理剤。

【請求項4】 有機酸が、2または3個のカルボキシル基を有する有機酸である請求項1または2に記載の洗浄処理剤。

【請求項5】 有機酸が、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、オキシカルボン酸及びアミノカルボン酸から成る群から選ばれた有機酸である、請求項1または2に記載の洗浄処理剤。

【請求項6】 有機酸が、ジカルボン酸またはオキシカルボン酸である、請求項1または2に記載の洗浄処理剤。

【請求項7】 オキシカルボン酸が、オキシジカルボン酸またはオキシトリカルボン酸である請求項6に記載の洗浄処理剤。

【請求項8】 ジカルボン酸が、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸から成る群から選ばれたジカルボン酸である請求項6に記載の洗浄処理剤。

【請求項9】 オキシカルボン酸が、リンゴ酸、酒石酸またはクエン酸である請求項6に記載の洗浄処理剤。

【請求項10】 錯化剤が、半導体基板表面の金属汚染物質と錯化合物を形成する錯化剤である請求項1または2に記載の洗浄処理剤。

【請求項11】 錯化剤が、アミノポリカルボン酸類、ホスホン酸類、縮合リン酸類、ジケトン類、アミン類、及びハロゲン化物イオン、シアノ化物イオン、チオシアノ化物イオン、チオ硫酸イオン、アンモニウムイオンから選ばれた無機イオン、から成る群から選ばれた錯化剤である、請求項1または2に記載の洗浄処理剤。

【請求項12】 錯化剤が、ホスホン酸類である請求項1または2に記載の洗浄処理剤。

【請求項13】 錯化剤が、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンジ(メチレンホスホン酸)、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、または1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸である請求項12に記載の洗浄処理剤。

【請求項14】 有機酸がジカルボン酸またはオキシカルボン酸であり、錯化剤がホスホン酸類である請求項1または2に記載の洗浄処理剤。

【請求項15】 請求項1または2に記載の洗浄処理剤を用いることを特徴とする、半導体基板表面の洗浄処理方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体やLCDの製造工程等に於て使用される半導体基板表面の洗浄処理剤及び処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、LSIの高集積化に伴い、それに導入される技術も多種多様となっている。LSIの半導体デバイスに主に用いられるシリコンウェーハは、単結晶のシリコンインゴットから切り取られ、ラッピングやポリッシング(研磨)工程を経て作製される為、シリコンウェーハの表面は多量の金属不純物により汚染をうける。その後、デバイスを作成するにあたっても、不純物拡散工程や金属電極形成等を経て製造される為、シリコンウェーハの表面は金属により汚染をうける危険性が高い。

【0003】 近年、半導体基板表面の多層配線化に伴う平坦化の要望から、デバイスを作製する際も化学的物理的研磨(CMP)技術を導入することが提案されている。CMPは、シリカやアルミナのスラリーを用いて半導体基板表面を平坦化する方法であり、研磨の対象はシリコン酸化膜や配線、プラグなどである。この際も使用したシリカやアルミナスラリー自身やスラリー中に含まれる不純物金属、さらには研磨された配線やプラグの金属により半導体基板表面が汚染される。この場合、金属不純物による汚染はウェーハ表面の全面に多量に分布している。

【0004】 半導体基板表面が金属不純物による汚染を受けると半導体の電気特性に影響を与え、デバイスの信頼性が低下する。更に、金属汚染が著しい場合、デバイスが破壊されてしまうため、CMP工程後に洗浄工程を導入し、半導体基板表面から金属不純物を除去する必要がある。

【0005】 今日、洗浄工程は化学的洗浄、物理的洗浄又はそれらの併用によって行われており、化学的洗浄としては1970年代に開発されたRCA洗浄が広く用いられている。RCA洗浄は酸系洗浄液とアルカリ系洗浄液から構成され、金属除去にはH_{PM}(塩酸-過酸化水素水系)やDHF(希フッ酸系)等の酸系洗浄液が用いられている。一方、APM(アンモニア-過酸化水素水)に代表されるアルカリ洗浄液はパーティクルの除去能力には優れているが、金属の除去能力は不充分である。

【0006】 そこで、金属汚染の除去には酸系洗浄液のH_{PM}またはDHFに頼らざるを得ないのが現状であるが、これらの洗浄液は金属の溶解力が強く、半導体基板表面に施された金属配線を腐食してしまうので問題が残る。そこで、半導体基板表面に施された金属配線の腐食を回避するために物理的洗浄が用いられている。物理的洗浄としては高速回転のブラシで表面を洗浄するブラシスクラブ洗浄や微小な氷を表面にぶつけるアイススクラ

ブ洗净、超純水をノズルから噴射する高圧ジェット洗净、高周波を用いるメガソニック洗净などがあるが、これらは何れも金属配線の腐食を回避する点では有効であるが金属の除去能力が期待できず、酸系洗净液と併用することが提案されている。

【0007】しかし、RCA洗净用の無機酸系洗净剤を併用した場合、金属の除去効果は期待できるが、やはり金属配線にダメージを与えてしまったり、絶縁膜のシリコン酸化物表面をエッティングしてしまったりする為、酸濃度を極力薄くしたり、洗净時間を極力短くしたりなどの工夫が必要となる。これでは、充分な洗净効果は期待できなくなる。

【0008】また、例えば、モノカルボン酸と界面活性剤との水溶液を用い、半導体基板表面を洗净する方法もあるが、これは界面活性剤が液と半導体基板表面との濡れ性を改善しているにすぎず、金属汚染の除去に長時間を必要とし、尚且つ充分な洗净効果が得られない。また、クエン酸水溶液とプラスチックラブ洗净とを組合せ、金属除去を行った例もあるが、クエン酸水溶液のみでは金属汚染の除去効果が弱く、充分な洗净効果が得られない。

【0009】以上のように半導体材料上に施された金属配線の腐食を起こすことなく、また、半導体基板表面の平坦度を損なうことなしに、パーティクルや金属汚染の除去が行える有効な手段は未だ見出されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記した如き状況に鑑み本発明が解決しようとする課題は、半導体基板表面に施された金属配線の腐食の問題や半導体基板表面のマイクロラフネスの増加の問題を起こすことなく洗净が可能な、半導体基板表面の洗净処理剤及びこれを用いた処理方法を提供することにある。

【0011】

【発明を解決するための手段】本発明は上記課題を解決する目的でなされたものであり、本発明は、カルボキシル基を少なくとも1個有する有機酸と、錯化剤とを含んで成る半導体基板表面の洗净処理剤に関する。また、本発明は更に、カルボキシル基を少なくとも1個有する有機酸と、錯化剤とを含んで成る洗净処理剤で、半導体基板表面を処理することから成る半導体基板表面の洗净処理方法に関する。

【0012】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、カルボキシル基を少なくとも1個有する有機酸に、金属汚染物質と錯化合物を形成する錯化剤を添加して半導体基板表面を洗净することにより、強酸や強アルカリ性溶液を使用する際に生じる、半導体基板表面に施された金属配線の腐食を起こすことなく、また、半導体基板表面の平坦度を損なうことなく、容易に半導体基板表面に吸着又は付着した金属汚染の除去を行うことができることを見出し、本発明を完成させるに至

った。

【0013】本発明の方法により上記目的を達成し得る理由は定かではないが、例えば有機酸がわずかではあるがFeやAlの金属酸化物や金属水酸化物を溶解し、溶解した金属イオンが錯化剤と金属錯体を形成すれば金属が溶解する方向に平衡が移動して有機酸の金属溶解力が向上し、半導体基板表面に吸着又は付着した金属の除去が可能となるのではないかと考えられる。

【0014】本発明に係る有機酸は、カルボキシル基を少なくとも1個、好ましくは1～3個、より好ましくは2～3個有する有機酸であり、さらに、1～3個の水酸基及び／または1～3個のアミノ基を有していても良い。これら本発明に係る有機酸の具体例としては、例えば、亜酸、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸類；シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸類；トリメリト酸、トリカルバリリル酸等のトリカルボン酸類；以下のようなオキシカルボン酸類、例えば、ヒドロキシ酪酸、乳酸、サリチル酸等のオキシモノカルボン酸類、リンゴ酸、酒石酸等のオキシジカルボン酸類、クエン酸等のオキシトリカルボン酸類；アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノカルボン酸類等が挙げられる。上記有機酸の中でも、ジカルボン酸類またはオキシカルボン酸類が好ましい。本発明に係る有機酸は、単独で使用しても、また、2種以上適宜組合せて用いてもよい。

【0015】また、本発明に係る、FeやAlなどの金属汚染物質と錯化合物を形成する錯化剤（以下、本発明に係る錯化剤と略記する。）としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸〔EDTA〕、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸〔CYDTA〕等のアミノポリカルボン酸類、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）〔EDTPO〕、エチレンジアミンジ（メチレンホスホン酸）〔EDDPO〕、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）〔NTPO〕、1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸〔HEDPO〕等のホスホン酸類、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸等の縮合リン酸類、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等のジケトン類、エチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、またはハロゲン化物イオン（F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻）、シアノ化物イオン、チオシアノ酸イオン、チオ硫酸イオン、アンモニウムイオン等の無機イオン等が挙げられる。上記錯化剤の中でもホスホン酸類が好ましい。本発明に係る錯化剤は、単独で使用しても、また、2種以上適宜組合せて用いてもよい。

【0016】本発明の半導体基板表面の洗净処理剤（以下、「本発明の処理剤」と略記する。）は、通常溶液、好ましくは水溶液として使用されるものであり、本発明に係る有機酸及び本発明に係る錯化剤を水に溶解して作製する。

【0017】本発明に係る有機酸及び本発明に係る錯化剤それぞれの使用濃度が低すぎると、洗浄効果が充分でなく、半導体基板表面に予想以上の汚染があった場合などには効果が薄れてしまう。一方、本発明に係る有機酸の使用濃度が高すぎる場合は洗浄効果には特に不都合はないが、コストの面から好ましくない。また、本発明に係る錯化剤の使用濃度が高すぎる場合は洗浄効果には特に不都合はないが、錯化剤を多量に使用することは半導体基板表面に有害な炭素汚染は生ぜしめ電気的特性に問題が起ころし、また、コストの面から好ましくない。

【0018】通常、本発明に係る有機酸は、0.05~50重量%、好ましくは1~30重量%の濃度範囲になるように用いられる。また、本発明に係る錯化剤は、0.01~10重量%、好ましくは0.1~1重量%の濃度範囲になるように用いられる。

【0019】本発明の処理剤を用いた洗浄処理の方法としては、本発明の処理剤が半導体基板表面と接触できる方法であれば良く、ウェーハを本発明の処理剤に浸漬する方法や、ウェーハ表面に本発明の処理剤を噴霧する方法等が挙げられる。また、本発明の処理剤による洗浄と、ブラシスクラブやメガソニック等の物理的洗浄とを併用しても良い。

【0020】本発明の処理剤は常温においても洗浄効果を示すが、高温の方が微粒子の除去効率が高いため一般的には該溶液を適度に加熱して使用する。尚、本発明の処理剤は上記構成成分の他に本発明の効果を阻害しない範囲で各種補助成分（例えば界面活性剤、緩衝剤、有機溶媒等）が含まれていても一向に差し支えない。

【0021】以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を

更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、本発明におけるシリコンウェーハ表面に吸着した金属濃度はウェーハ表面の金属を希フッ酸溶液で洗浄回収し、黒鉛炉原子吸光法（以下、希フッ酸回収-原子吸光法と略記する。）にて求めた。また、調液する際や分析に使用した水は超純水を使用し、分析に使用したフッ酸も超高純度試薬を用いた。

【0022】

【実施例】

10 実施例1

6インチ、P型(100)シリコンウェーハをFe、Al及びCu（各硝酸塩溶液）を純水に100ppb添加した液に浸漬し、その後、スピンドライヤーにて乾燥させた。該ウェーハ表面に吸着した金属汚染量を希フッ酸回収-原子吸光法により測定したところ、それぞれ、Fe 5×10^{13} atoms/cm²、Al 8×10^{13} atoms/cm²、Cu 2×10^{13} atoms/cm²がシリコンウェーハ表面に吸着していることが判った。上記のウェーハを表1のNo.1~10の各組成から成る本発明の処理剤溶液に浸漬し、70°Cで、10分間20 加熱した。その後、超純水で洗浄し、スピンドライヤーにて乾燥させ、ウェーハの表面金属量を上記方法で定量した。結果を表1に示す。

【0023】比較例1

実施例1で用いたFe、AlそしてCuで汚染させたウェーハを表1のNo.11及び12の各組成から成る溶液及び超純水（No.13）に浸漬し、実施例1と同様にして処理を行った。結果を表1に併せて示す。

【0024】

【表1】

7
表 1

No.	有機酸	濃度 W/W%	錯化剤	濃度 W/W%	残存吸着量 (atoms/cm ²)		
					Fe	Al	Cu
実 施 例 1	1 クエン酸	5	EDTPO	0.1	1×10^{10}	6×10^{11}	8×10^{10}
	2 シュウ酸	5	ヘキサメタリン酸	0.1	3×10^{10}	6×10^{12}	7×10^{11}
	3 マロン酸	5	アセチルアセトン	0.05	8×10^{12}	1×10^{12}	4×10^{12}
	4 酒石酸	5	CyDTA	0.1	8×10^{11}	6×10^{10}	5×10^{11}
	5 クエン酸	5	EDTA-2NH ₄	1	6×10^{10}	8×10^{11}	8×10^{10}
	6 クエン酸	0.5	フッ化アンモニウム	1	4×10^{11}	1×10^{10}	3×10^{11}
	7 クエン酸	10	フッ化アンモニウム	0.1	6×10^{12}	3×10^{10}	5×10^{12}
	8 クエン酸	50	フッ化アンモニウム	0.1	2×10^{12}	2×10^{10}	1×10^{12}
	9 シュウ酸	5	HEDPO	0.1	1×10^{10}	4×10^{11}	1×10^{11}
比 較 例 1	10 アル酸	1	ジアン化ナトリウム	0.1	4×10^{11}	7×10^{12}	1×10^{12}
	11 -	-	EDTA	0.1	3×10^{13}	5×10^{13}	2×10^{13}
	12 リンゴ [*] 酸	10	-	-	9×10^{12}	1×10^{13}	8×10^{12}
	13 -	-	-	-	5×10^{13}	8×10^{13}	2×10^{13}

【0025】表1から明らかに如く、本発明の処理剤を用いて洗浄処理することにより、ウェーハ表面の金属残存量を大幅に減少させることができることが判る。

【0026】実施例2

実施例1で用いたウェーハと同様にしてFe、AlそしてCuで汚染させたウェーハを、ポリビニルアルコール製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄する際に、表2のNo.14～23の各組成から成る本発明の処理剤を使用した。処理温度は25℃、洗浄時間は1分間とした。洗浄後、超純水で洗浄し、スピンドライヤーにて乾燥させ、ウェーハ表面の金属量を実施例1と同様の方法によ

り定量した。結果を表2に示す。

【0027】比較例2

実施例1で用いた金属汚染させたウェーハをポリビニルアルコール製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄する際に、表2のNo.24及び25の各組成から成る溶液及び超純水（No.26）を使用し、実施例2と同様に処理して、ウェーハ表面の残存金属量の測定を行った。結果を表2に併せて示す。

【0028】

【表2】

9
表 2

No.	有機酸	処理剤組成		残存吸着量 (atoms/cm ²)			
		濃度 W/W%	錯化剤 W/W%	濃度 W/W%	Fe	Al	Cu
実 施 例	14 シュウ酸	5	NTP0	0.5	2×10 ¹¹	1×10 ¹⁰	2×10 ¹¹
	15 クエン酸	5	NTP0	0.5	1×10 ¹¹	2×10 ¹⁰	4×10 ¹¹
	16 マロン酸	5	NTP0	0.5	4×10 ¹¹	4×10 ¹¹	7×10 ¹¹
	17 コハク酸	5	NTP0	0.5	5×10 ¹¹	5×10 ¹¹	7×10 ¹¹
	18 酢酸	5	NTP0	0.5	6×10 ¹¹	9×10 ¹¹	1×10 ¹²
	19 ケン酸	1	チオシアン酸カリウム	5	2×10 ¹¹	5×10 ¹¹	4×10 ¹⁰
2	20 クエン酸	20	EDDPO	1	4×10 ¹⁰	2×10 ¹¹	1×10 ¹²
	21 アシピノ酸	1	フッ化アンモニウム	10	8×10 ¹¹	3×10 ¹⁰	2×10 ¹¹
	22 ケン酸	10	EDTA	0.1	2×10 ¹¹	5×10 ¹¹	2×10 ¹¹
	23 シュウ酸	1					
比較 例 2	24 コハク酸	1	—	—	6×10 ¹²	7×10 ¹²	5×10 ¹²
	25 —	—	エチレンジアミン	1	1×10 ¹²	5×10 ¹²	7×10 ¹²
	26 —	—	—	—	6×10 ¹²	8×10 ¹²	9×10 ¹²

【0029】表2から明らかな如く、本発明の処理剤を用いて物理的洗浄を行った場合も、金属の残存量が顕著に減少することが判る。また、No. 14～18の結果から、カルボキシル基を1有する有機酸である酢酸より、カルボキシル基を2以上有する有機酸であるシュウ酸、クエン酸、マロン酸及びコハク酸の方が洗浄効果が高いことも判る。

【0030】実施例3

A1及びCu配線を施したシリコンウェーハを本発明の処理剤である上記実施例1に係る表1に記載のNo. 1及び2の組成からなる溶液に70℃で1時間浸漬させた。その後、超純水で洗浄し、スピンドライヤーにて乾燥させ、金属配線を顕微鏡にて目視確認し、更にテスターにて金属配線の断線の有無を確認した。その結果、本発明の処理剤に浸漬させたウェーハは、金属配線の腐食が無く、

断線も起こっていないことが判った。

【0031】比較例3

HPM (HCl : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 5) 及びDHF (1% フッ酸溶液) を用い実施例3と同様にして処理を行い、侵食や断線の有無等の確認を行った。その結果、A1及びCuの配線が侵食され、ところによって断線していることが判った。

【0032】

【発明の効果】本発明の洗浄処理剤を使用することにより、強酸や強アルカリ性溶液を使用する際に生じる金属配線の腐食を起こすことなく、また、半導体基板表面の平坦度を損なうことなしに、半導体基板表面に吸着又は付着した金属不純物を効率良く除去することが可能となるので、本発明は斯業に貢献するところ大なる発明である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 01 L 21/304

識別記号

3 4 1

府内整理番号

F I

H 01 L 21/304

技術表示箇所

3 4 1 L